Ein Beitrag

zur

Kenntnis der Amidochinoline.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der Hohen philosophischen Facultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Busse

aus

Neheim a/Ruhr.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1892.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

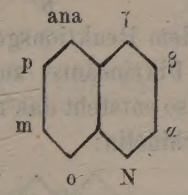
in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Seit der Entdeckung der so äusserst fruchtbaren Chinolinsynthese von Skraup hat man das Studium des Chinolins und seiner zahlreichen Derivate vielfach betrieben, einmal weil manche interessante Erscheinungen an diesen Körpern beobachtet wurden, dann auch wegen der nahen Verwandtschaft des Chinolins mit wichtigen Alkaloiden, speziell den aus der Chinarinde gewonnenen. Infolge dieser Untersuchungen sind in neuerer Zeit eine ganze Reihe von neuen Methoden zur Synthese des Chinolins und seiner Substitutionsprodukte aufgefunden worden. Da sich der experimentelle Teil der vorliegenden Abhandlung mit Amidochinolinen beschäftigt, so möge zunächst über die Methoden der Darstellung dieser Körperklasse kurz berichtet werden.

Zur Bezeichnung der Stellung von Substituenten im Chinolinring ist im folgenden die von O. Fischer[1]) gewählte und fast allgemein angenommene Nomenklatur angewandt worden.



Wie aus dem Schema ersichtlich, sind nicht weniger als 7 Monoderivate und 21 Biderivate bei gleichen Substituenten möglich, während bei ungleichen Substituenten oder grösserer Anzahl derselben die Zahlen noch bedeutend wachsen. Die Anzahl der isomeren Körper ist also eine sehr grosse, und daher sind im Verhältnis zu der theoretisch möglichen Zahl nur wenige Derivate bisher dargestellt und untersucht worden.

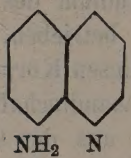
Der nächstliegende Weg zur Gewinnung von Amidochinolinen wäre die Anwendung der Skraup'schen Synthese auf Phenylendiamine gewesen, wenn hier nicht Komplikationen stattfänden, auf die weiter unten näher eingegangen werden soll.

---

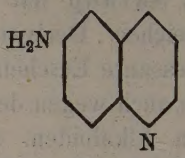
[1]) B. 755, 75.

Eine indirekte und zwar sehr erfolgreiche Anwendung zur Darstellung von Amidochinolinen findet die Skraup'sche Synthese indessen in der Einwirkung von Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure auf Nitroamidoverbindungen der Benzolreihe und darauf folgende Reduktion der sich bildenden Nitrochinoline. So sind zum Beispiel o- und p-Amidochinolin[1]) dargestellt worden

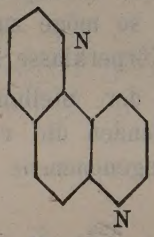
o-Amidochinolin:



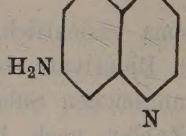
p-Amidochinolin



Unterwirft man dagegen das m-Nitranilin der Skraup'schen Synthese, so bildet sich, indem die Nitrogruppe reduziert wird, statt des erwarteten Nitrochinolins Phenanthrolin, ein Körper folgender Constitution:

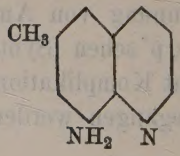


Setzt man jedoch dem Reaktionsgemisch eine Portion eines Oxydationsmittels z. B. Pikrinsäure zu, was von Claus und Stiebel[2]) geschehen ist, so entsteht das m-Nitrochinolin und durch Reduktion das m-Amidochinolin:

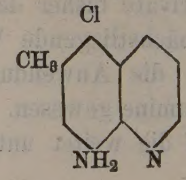


Nölting und Trautmann[3]) haben auf dieselbe Weise dargestellt:

o-Amido-p-methylchinolin;

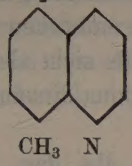


o-Amido-ana-chlor-p-methylchinolin.

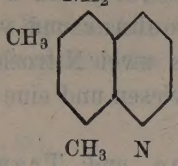


[1]) La Coste B. 16, 669. [2]) B. 20, 1381 u. 3095. [3]) B. 23, 3654.

ana-Amido-o-methylchin:



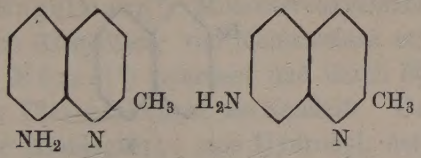
ana-Amido-o-p-dimethylchinolin:



Sie verwenden zur Reduktion der Nitrochinoline Eisen und Essigsäure oder alkoholisches Ammoniumsulfid, da bei Benutzung anderer Reduktionsmittel leicht hydrierte Chinoline entstehen und bisweilen auch Chlor, bei Anwendung von Zinn und Salzsäure, in den Ring eintreten kann, wie beim oben erwähnten o-Amido-ana-chlor-p-methylchinolin. Die Konstitution aller dieser Verbindungen ergiebt sich unmittelbar aus ihrer Synthese.

In ähnlicher Weise wie die Skraup'sche führt auch die Doebner-Miller'sche Chinaldinsynthese bei ihrer Anwendung auf Diamine in der Regel nicht zu Amidochinolinen, wohl aber erhält man bei Einwirkung von Paraldehyd und Salzsäure auf Nitraniline Nitrochinaldine, die zu Amidochinaldinen reduziert werden können. Auf diese Weise haben Doebner und v. Miller[1])

o-Amidochinaldin u. m-Amidochinaldin



dargestellt.

Eine andere Methode, über die entsprechenden Nitrokörper zu Amidoverbindungen zu gelangen, besteht in der direkten Nitrierung des Chinolins und seiner Derivate, eine Methode, die zuerst von Königs[2]) angewandt worden ist. Es sind zwar Nitro- und Dinitrochinoline und die ihnen entsprechenden Amidoverbindungen auf diese Weise in grosser Zahl gewonnen worden, doch ist nur bei wenigen der Ort der Substituenten mit Sicherheit bestimmt worden, und dann meist durch Identifizierung mit den durch die Skraup'sche Synthese dargestellten Körpern. Claus und Kramer[3]) nitrierten Chinolin unter verschiedenen Bedingungen und erhielten ausser zwei Dinitrochinolinen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt worden ist, zwei isomere

---

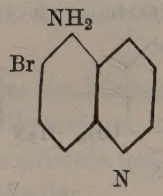
[1]) B. 17, 1699. [2]) B. 17, 1699. [3]) B. 18, 1243.

Mononitroverbindungen, die als o- u. ana-Nitro- resp. Amidochinolin von Fischer[1]) und Freydl[2]) bestimmt wurden.

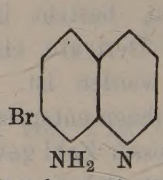
Nach Doebner und v. Miller[3]) entstehen beim Nitrieren des Chinaldins zwei Nitrochinaldine, die sich als o- u. m-Verbindungen erwiesen und eine Mononitrochinaldinsäure unbekannter Konstitution.

Noelting und Trautmann,[4]) die das Verhalten des Chinolins und mehrerer Substitutionsprodukte desselben bei der Nitrierung einer erschöpfenden Untersuchung unterzogen haben, erhielten zahlreiche neue Nitroverbindungen, deren Constitution sie in der oben erwähnten Weise vermittelst der Skraup'schen Synthese sicher stellten.

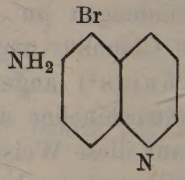
Durch Reduktion erhielten sie aus diesen Nitrierungsprodukten die bereits oben erwähnten Amidochinoline: ana-Amido-p-methylchinolin, ana-Amido-o-methylchinolin und ana-Amido-o-p-dimethylchinolin. Aus dem beim Nitrieren von p-Bromchinolin entstehenden Mononitro-p-bromchinolin erhielten Claus und Zuschlag[5]) durch Reduktion das ana-Amido-p-bromchinolin, dessen Constitution durch Überführen in das ana-p-Dibromchinolin bestimmt wurde.



Claus und Vis[6]) erhielten beim Nitrieren von m- u. ana-Bromchinolin vier Amidobromchinoline, von denen zwei als



o-Amido-m-bromchinolin



u. p-Amido-ana-bromchinolin

erkannt wurden und zwar ebenfalls durch Überführung in Bibromderivate.

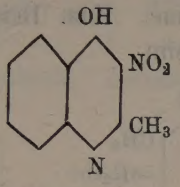
Es sind ferner von Claus in Gemeinschaft mit Anderen mehrere Amidoverbindungen aus Di- und Tribromchinolinen dar-

---

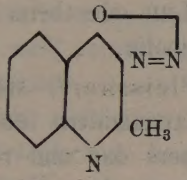
[1]) B. 15, 683. [2]) M. f. Ch. 8, 580. [3]) B. 15, 3076. [4]) B. 23, 3654. [5]) J. f. pr. Ch. 40, 462. [6]) J. f. pr. Ch. 38, 389 u. 40, 382.

gestellt worden, doch konnte die Konstitution dieser Körper bisher nicht ergründet werden.

Bei der Nitrierung von γ-Oxychinaldin entsteht nach Conrad und Limpach[1]) β-Nitro-γ-oxychinaldin,

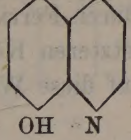


da durch Oxydation der Amidoverbindung Acetylanthranilsäure, beim Diazotieren dagegen das Anhydrid der erwarteten Diazoverbindung entstand.

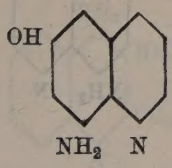


Die Amido- und Oxygruppe müssen also im Pyridinkern und benachbart sein.

Durch Nitrieren der o-Oxy-m-chinolincarbonsäure erhielten Schmitt und Engelmann[2]) Mononitrooxychinolincarbonsäure. Das daraus durch Abspaltung von Kohlensäure entstehende Produkt wurde von Kürzel[3]) reduziert und durch Einwirkung von Chlorkalk in ein Chinonchlorimid verwandelt. Daraus folgt die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxyl, der Körper stellt also ana-Amido-o-oxychinolin dar.

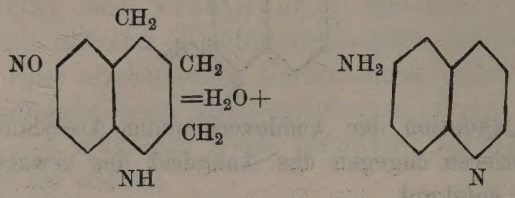


Altschul[4]) stellte auf dieselbe Weise o-Amido-p-oxychinolin dar:



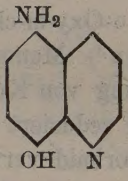
[1]) B. 20, 950. [2]) B. 20, 2692. [3]) B. 20, 2693. [4]) B. 21, 2254.

Der im vorstehenden besprochenen Gewinnung der Amidochinoline aus den Nitrokörpern steht diejenige aus den Nitrosokörpern am nächsten. Aus den Nitrosoverbindungen der Tetrahydrochinoline entstehen mit grosser Leichtigkeit durch Wasserabspaltung Amidochinoline. Zum Beispiel verwandelt sich das p-Nitrosotetrahydrochinolin

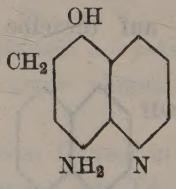


nach Ziegler[1]) an der Luft oder beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in p-Amidochinolin.

Lippmann und Fleissner[2]) stellten aus o-Oxychinolin durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure das Chlorhydrat eines Nitrosokörpers dar und reduzierten denselben mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei sich ana-Amido-o-oxychinolin bildete.



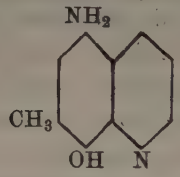
Noelting und Trautmann[3]) schlugen folgendes Verfahren ein, um von den, wie oben erwähnt, leicht darstellbaren Nitrosooxychinolinen zu Amidoderivaten zu gelangen. Sie oxydierten die Nitrosogruppe durch Ferricyankalium zur Nitrogruppe und reduzierten nunmehr letzteren Körper mit Eisen und Essigsäure zu Amidochinolin. Auf diese Weise erhielten sie: o-Amido-p-methyl-ana-oxychinolin



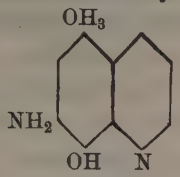
---

[1]) B. 21, 866. [2]) M. 10, 794. [3]) B. 23, 3654.

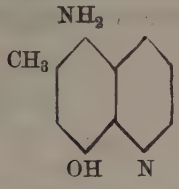
ana-Amido-m-methyl-o-oxychinolin



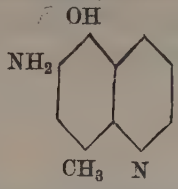
m-Amido-ana-methyl-o-oxychinolin



ana-Amido-p-methyl-o-oxychinolin

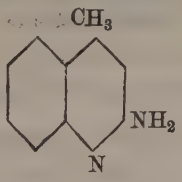


p-Amido-o-methyl-ana-oxychinolin

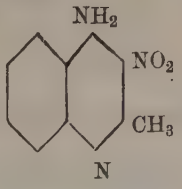


Um von Chinolinderivaten ausgehend zu Amidoverbindungen zu gelangen, kann man auch verschiedentlich Substituenten gegen die Amidogruppe austauschen.

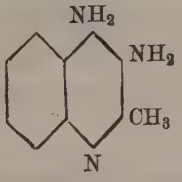
In den im Pyridinring gechlorten Chinolinen ist das Chloratom bei Behandlung mit alkoholischem Ammoniak gegen die Amidogruppe austauschbar, sobald noch ein zweiter Substituent in demselben Ring sich befindet. So wurde von Klotz[1]) α-Amido-γ-methylchinolin



aus α-Chlor-γ-methylchinolin, von Conrad und Limpach[2]) β-Nitro-γ-amido-α-methylchinolin



aus β-Nitro-γ-chlor-α-methylchinolin und durch Reduktion der Nitroamidoverbindung β-γ-Diamido-α-methylchinolin dargestellt.

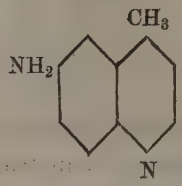


[1]) Ann. 245, 382. [2]) B. 21, 1982.

O. Fischer wurde durch die Thatsache, dass sich die Oxychinoline bei analoger Struktur wie die Naphtole auch vielfach letzteren ähnlich verhalten, dahin geführt, zwei Darstellungsmethoden der Naphtylamine aus Naphtolen auch auf die Oxychinoline anzuwenden. Er erhielt zunächst in Gemeinschaft mit Bedall[1]) durch Erhitzen des o-Oxychinolins mit Chlorzinkammoniak o-Amidochinolin. Riemerschmidt[2]) stellte ana-Amidochinolin und Königs[3]) p-Amido-γ-methylchinolin nach obiger Reaktion dar.

o-Amidochinolin.

ana-Amidochinolin.

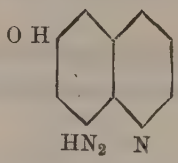


p-Amido-γ-methylchinolin.

Die zweite Methode, die Fischer anwandte, besteht in der Paarung von Oxychinolinen mit Diazobenzolsulfosäure und darauf folgender Spaltung des gebildeten Azokörpers durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, wobei neben Sulfanilsäure glatt Amidochinolin sich bildet. Fischer und Renouef[4]) wandten diese Bildungsweise auf o-Oxychinolin an und erhielten

ana-Amido-o-oxychinolin

Matheus[5]) gelangte zu o-Amido-p-oxychinolin

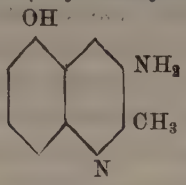


---

[1]) B. 14, 2573. [2]) 16, 725. [3]) B. 23, 2669. [4]) B. 17, 1643. [5]) B. 21, 1645 u. 1886.

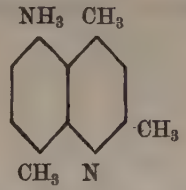
und Conrad und Limpach[1]) stellten

β-Amido-γ-oxy-α-methylchinolin

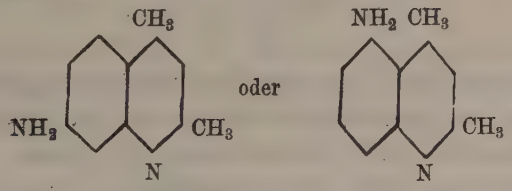


auf diese Weise dar.

Zur Darstellung von Amidochinolinen kommt noch die von Beyer[2]) aufgefundene Kondensation von β-Diketonen mit aromatischen Aminen unter dem Einfluss der Schwefelsäure in Betracht. Combes[3]) liess, da er hoffte, durch Einwirkung von Diketonen auf Diamine zu einem Phenanthrolinderivat zu kommen, ein Molekül o-p-Diamidotoluol auf zwei Moleküle Acetylaceton einwirken, erhielt jedoch ein Amidotrimethylchinolin, welchem er nachstehende Konstitution gab:



Ebenso erhielt Schmidt[4]) bei der Einwirkung von Acetylaceton auf m-Phenylendiamin ein Amido-α-γ-Dimethylchinolin, bei welchem sich die Amidogruppe entweder in der m- oder ana-Stellung befindet.



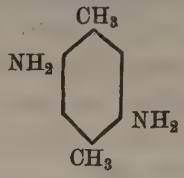
Da auch die Versuche Schmidt's, eine Condensation des m-Phenylendiamin mit zwei Molekülen Acetylaceton zu einem Phenanthrolin zu erreichen, misslangen, während das oben erwähnte Amidodimethylchinolin nach der Skraup'schen Synthese behandelt dieses Phenanthrolin leicht bildete, so muss man hieraus folgern, dass die ringschliessende Kraft der Diketone nur gering

---

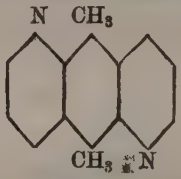
[1]) B. 21, 1970. [2]) B. 20, 1767. [3]) Comptes rend. 196, 142. [4]) Inaug. Dissert. Erlangen 1891.

ist, eine Annahme, die dadurch unterstützt wird, dass sich weder p-Phenylendiamin noch m-Nitranilin mit Acetylceton condensierte.

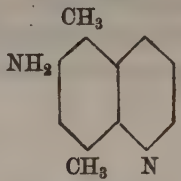
Es erübrigt nunmehr, die Skraup'sche und Doebner-Miller'sche Synthesen in ihrer Anwendung auf Diamine zu besprechen. Es ist schon oben darauf hingewiesen worden, dass diese Methoden meist zu Phenanthrolinen führen, doch müssen sich natürlich Amidochinoline bilden, sobald die beiden Orthostellungen zu einer Amidogruppe durch schwer abspaltbare Substituenten besetzt sind. Marckwald[1]) hat nun gezeigt, dass sich ferner aus substituierten Diaminen, bei denen nur eine gewisse Orthostellung zur Amidogruppe besetzt ist, zum Beispiel aus p-Xylylen-p-diamin,



an Stelle des zu erwartenden anthracenartigen Körpers:



ein Amidochinolin bildet.



Er erklärte diese eigentümlichen Erscheinungen durch Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel in zwangloser und mit den Thatsachen völlig übereinstimmender Weise.

Bei der Frage nach der Konstitution des Benzols kommen die Kekulé'sche, die Dewar'sche und die Claus'sche Formel neben der „centrischen" Formel Baeyers ernstlich in Betracht.

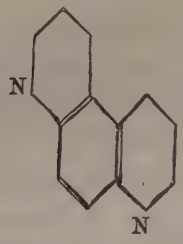
Baeyer. Kekulé. Dewar. Claus.

[1]) B. 23, 1015.

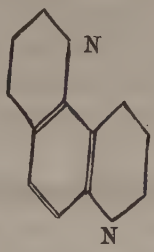
Nun besteht zweifelsohne im Chinolinring zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die beiden Ringen gemeinsam sind, doppelte Bindung, sobald man nicht die Formel von Claus oder Baeyer anwendet.

Behandelt man das p- oder m-Phenylendiamin mit Glycerin Nitrobenzol und Schwefelsäure, so müsste der entstehende Körper, da die zwei Ringen angehörenden Kohlenstoffatome ja doppelte Bindung mit einander haben, je nach der Annahme einer der Benzolformeln verschiedene Konstitution haben; so würde man unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel Phenanthroline erwarten:

aus p-Phenylendiamin;



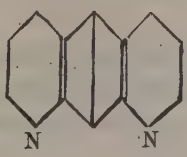
aus m-Phenylendiamin.



Aus der Dewar'schen Formel müssten sich dagegen anthracenartig konstituierte Körper ableiten:

aus p-Phenylendiamin;

aus m-Phenylendiamin.

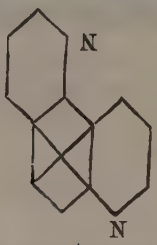


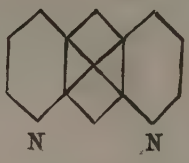
Nimmt man endlich die Claus'sche oder die centrische Formel als richtig an, so müssen sich je zwei isomere Körper

---

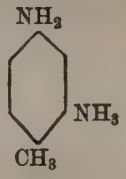
[1]) M. 3, 570 u. M. 4,569.

bilden, deren einer phenanthrolinartige, deren anderer anthracenartige Struktur haben müsste. Z. B. aus m-Phenylendiamin

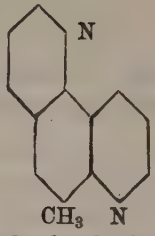




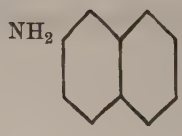
Auf p- und m-Phenylendiamin hat nun Skraup[1]) seine Synthese angewandt und dabei Körper erhalten, deren Konstitution von ihm auf verschiedene Arten mit Sicherheit als phenanthrenartig nachgewiesen worden ist, während keine Spur eines anthracenartigen Körpers noch eines Amidochinolins, was ebenfalls wichtig ist, sich gefunden hat. In gleicher Weise lieferte nach Skraup[1]) das Toluylendiamin der folgenden Constitution:



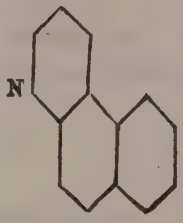
Methylphenanthrolin:



Ebenso ist das β-Naphtylamin der Skraup'schen[2]) Synthese von ihrem Entdecker unterworfen worden und hat einen Körper geliefert, der sich als phenanthrenartig erwies.

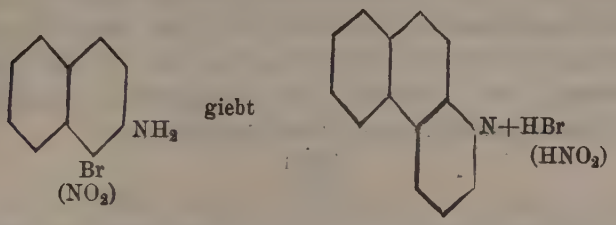


giebt



[1]) Skraup u. Fischer M. 5, 523. [2]) M. 4, 446.

Noch prägnanter spricht folgende Bildungsweise des obengenannten Naphtochinolins für die Kekulé'sche Benzolformel. Unterwirft man, wie es von Schmidt und Lellmann[1]) geschehen ist, das α_1-β_1-Brom- oder Nitronaphtylamin der Skraup'schen Synthese, so findet die Ringschliessung nicht nach dem freien γ_1-Kohlenstoffatom statt, sondern es tritt unter Abspaltung von Bromwasserstoff oder salpetriger Säure eine Kondensation am α_1-Kohlenstoffatom ein, indem das obenerwähnte Naphtochinolin der phenanthrenartigen Konstitution sich bildet.



Eine entsprechende Struktur besitzen alle bisher auf ihre Constitution genügend untersuchten Naphtochinoline, auch solche, die nach der Doebner-Miller'schen Synthese z. B. von Seitz[2]) dargestellt worden sind.

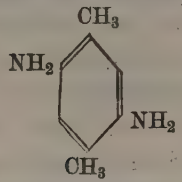
Diese Reaktionen sind völlig unvereinbar sowohl mit der Dewar'schen als auch der Claus'schen und der centrischen Formel, sie finden nur durch Annahme der Kekulé'schen Benzolformel Verständnis und Erklärung.

Wenn nun alle diese Reaktionen sich nur unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel erklären lassen, wenn insbesondere Phenylendiamine zwei Pyridinringe anlagern, so liegt es nahe, die Skraup'sche Synthese auf derart substituierte Phenylendiamine anzuwenden, dass bei der Richtigkeit der Kekulé'schen Formel sich nur ein Ring anlagern kann, während bei Annahme einer der anderen Formeln sich unbedingt zwei Pyridinringe anlagern müssen. Diese Untersuchung wurde von Marckwald[3]) mit dem p-Xylylen-p-diamin, welches, wie aus

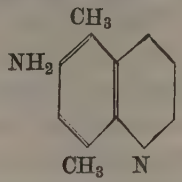
---

[1]) B. 20, 3154. [2]) B. 22, 558. [3]) B. 23, 1020.

der Formel leicht ersichtlich, die gestellte Bedingung erfüllt, ausgeführt und stets nur ein Amidodimethylchinolin

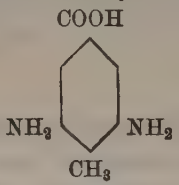


giebt:

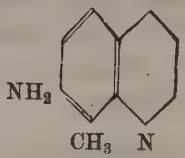


erhalten, ein Resultat, welches die Richtigkeit der Voraussetzung, also der Kekulé'schen Benzolformel, ergab.

Um nun diesen theoretischen Betrachtungen eine noch grössere experimentelle Unterlage zu geben, habe ich es auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. W. Marckwald unternommen, das Verhalten der m-m-Diamidoparatoluylsäure, die ein ebenso substituiertes Phenylendiamin ist,



bei der Skraup'schen und Doebner-Miller'schen Synthese und das Verhalten des von mir dargestellten o-Methyl-m-amidochinolins



bei der ersteren Synthese zu untersuchen.

Experimenteller Theil.

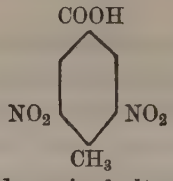
Um zur m-m-Diamido-p-toluylsäure zu gelangen, ging ich, nachdem andere Methoden zu schlechte Ausbeuten ergeben hatten, vom Paratoluidin, welches käuflich zu haben ist, aus. Dasselbe wurde nach der Sandmeyer'schen Reaktion in Paratolunitril verwandelt, und letzteres durch Verseifen in Paratoluylsäure übergeführt, die beim Nitrieren zwei Nitrogruppen in die Metastellungen zur Carboxylgruppe aufnimmt. Durch Reduktion musste schliesslich m-m-Diamidoparatoluylsäure entstehen.

Unter Benutzung der Erfahrungen, die Cahen[1]) und Kröber[2]) bei der Darstellung von Nitrilen nach Sandmeyer gemacht haben, verfuhr ich folgendermassen:

Um die Diazotoluolchloridlösung darzustellen, wurden 50 gr. Toluidin, die grösste mit einem Mal bequem zu verarbeitende Menge, in einer verdünnten Salzsäure aus 80 gr. HCl. vom spec. G. 1,19 und 375 gr. Wasser gelöst und mit einer Lösung von 32,5 gr. Natriumnitrit in 90 gr. Wasser in der Kälte unter Umrühren langsam versetzt. Andererseits wurden 146 gr. Kupfervitriol in einem geräumigen Rundkolben in 875 gr. Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit 164 gr. Cyankalium versetzt. Zu dieser auf circa 90° erhitzten Flüssigkeit wurde die Diazotoluolchloridlösung, so schnell es der sich entwickelnde Schaum zuliess, unter tüchtigem Schütteln hinzugegossen und zum

[1]) Cahen B. 19, 756. [2]) Kröber B. 23, 1030.

Schluss noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Nitril wurde alsdann mit Wasserdämpfen überdestilliert und das erkaltete Destillat, um das mühsame Ausäthern zu vermeiden, mit Eiswasser gekühlt. Da das reine Tolunitril erst bei 29,5° schmilzt, so erstarrte dasselbe leicht zu einer gelben strahligen Masse, die vom Wasser abgehoben werden konnte und bei einiger Übung 75—80% der theoretischen Ausbeute betrug. Das Nitril wurde nunmehr mit der 6fachen Menge von 75% Schwefelsäure vorsichtig, da leicht eine momentane explosionsartige Reaktion unter Bildung von Amid eintritt, verseift, der beim Erkalten entstehende Krystallbrei abgesaugt, getrocknet und mit einem Gemisch von 1 Volumen Salpetersäure mit 1 Volumen Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich nach Brückner[1]) nur m-m-Dinitro-p-toluylsäure bildet:



Das Ganze wurde dann in kaltes Wasser gegossen, wobei die genannte Säure in reinweissen, grossen, glänzenden Krystallblättern ausfällt. Eine Extraktion der Flüssigkeit mit Äther, wie sie Brückner angiebt, empfiehlt sich nicht, da zu wenig Säure in Lösung bleibt.

Um von der Dinitroparatoluylsäure zur Diamidotoluylsäure zu gelangen, wurde zunächst versucht, wie dies bei der entsprechenden Diamidobenzoësäure geschehen ist, erstere mit Schwefelammon zu reduzieren. Das daraus resultierende Ammoniaksalz der Säure wurde vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert, darauf mit Essigsäure das Reduktionsprodukt gefällt. Die Säure schied sich in hellgelben Krystallen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisiert wurden. Die Analyse ergab jedoch, dass statt der erwarteten Diamido die m-m-Nitroamidotoluylsäure entstanden war.

0,2650 gr. Substanz gaben 32,8 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 766 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_4$	Gefunden
% N 14,29	14,51.

[1]) B. 8, 1678.

Versuche unter anderen Bedingungen mit Schwefelammonium die Diamidotoluylsäure zu erhalten, schlugen fehl; es zeigte sich also die Eigentümlichkeit, dass, während die Dinitrobenzoësäure sich durch Schwefelammonium[1]) glatt zur Diamidoverbindung reduzieren lässt, der Eintritt einer Methylgruppe in Orthostellung zu den beiden Nitrogruppen die Reduktion einer Nitrogruppe verhindert.

Deshalb wurde die Dinitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure reduziert und zwar solange, bis alle Dinitrosäure in Lösung gegangen war; dann wurde, um sicher alles reduziert zu erhalten, noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die überschüssige Salzsäure wurde mit kohlensaurem Alkali gesättigt, und das Zinn aus dem in Lösung befindlichen Zinndoppelsalz in geräumigen Schalen ebenfalls mit Soda ausgefällt; darauf wurde das Ganze im Rundkolben mehrfach mit Wasser aufgekocht und dekantiert, zum Schluss abfiltriert. Aus der Lösung wurde die Diamidotoluylsäure mit Essigsäure in Form von weissen Flocken gefällt, die sich bei längerem Stehen unter Braunfärbung oxydierten. Sie wurde aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und sieht dann rein weiss aus, nimmt jedoch stets bei längerem Liegen an der Luft einen charakteristischen blaugrauen Ton an.

Die Analyse ergab:

0,2016 gr. Substanz lieferten 29,8 ccm. Stickstoff bei 20,5° C. und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
% N 16,87	16,77.

Da die Nitroamidotoluylsäure und die Diamidotoluylsäure, als ich schon mit der Untersuchung des daraus gewonnenen Chinolins beschäftigt war, von Claus[2]) auf anderm Wege erhalten und beschrieben worden sind, und meine Beobachtungen über diese Körper mit den von Claus veröffentlichten übereinstimmen, so mögen hier nur noch einige von dem genannten Autor nicht erwähnte Beobachtungen hinzugefügt werden. Die

---

[1]) Voigt, Ann. Chem. Pharm. 99, 106. Gries, das. 154, 326.
[2]) Ann. 266, 221 u. 235.

Diamidotoluylsäure enthält ein Molekül Krystallwasser, wie aus folgender Analyse ersichtlich:

0,9332 gr. Substanz gaben 0,0861 gr. Wasser ab.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2+H_2O$	Gefunden
% H_2O 9,78	9,23.

Das schwefelsaure Salz der Diamidosäure ist in Wasser verhältnismässig schwer, in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich; es krystallisiert in gelben Nadeln, die 3 Moleküle Wasser enthalten.

Die Analyse ergab:

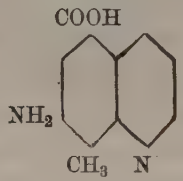
1) 1,0966 gr. Substanz enthielten 0,1785 gr. Wasser.

Berechnet für $H_2SO_4, C_8H_{10}N_2O_2+3H_2O$	Gefunden
% H_2O 16,98	16,28.

2) 0,3553 gr. Substanz gaben 0,3066 gr. Ba SO_4.

Berechnet für $H_2SO_4—C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
% S 12,12	11,85

m-Amido-o-methyl-ana-chinolincarbonsäure.



Zur Darstellung der Amidomethylchinolincarbonsäure wurden 40,8 gr. Diamidotoluylsäure, 60 gr. konzentrierte Schwefelsäure, 14,5 gr. Nitrobenzol und 72 gr. Glycerin am Rückflusskühler 4—5 Stunden in schwachem Sieden erhalten, da bei stärkerem Erhitzen vollständige Verharzung eintritt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure durch Zusatz von Bariumchlorid sorgfältig entfernt, wozu etwa 90% der berechneten Menge erforderlich sind. Die Flüssigkeit, die das salzsaure Salz des Chinolins enthielt, wurde nunmehr gekocht, vom schwefelsauren Baryt abgehebert, letzterer noch mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit dekantiert und schliesslich abfiltriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade möglichst zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sich nur die Schmieren lösen, während das salzsaure Chinolin noch verunreinigt zurückbleibt.

Das Ungelöste wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Um aus dem salzsauren Chinolin die freie Chinolincarbonsäure darzustellen, wurde dasselbe in überschüssigem Ammoniak gelöst und bis zur Trockne eingedampft, wobei alles an die Carbonsäure gebundene Ammoniak entweicht, und ein Gemenge von freier Chinolincarbonsäure mit Salmiak zurückbleibt. Letzterer wurde mit wenig kaltem Wasser ausgezogen, und die Säure aus viel heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Ich erhielt so im günstigsten Falle 30% von der berechneten Ausbeute.

Die Amidomethylchinolincarbonsäure bildet schwefelgelbe Krystalle, die in kaltem Wasser und in Alkohol so gut wie unlöslich, in heissem Wasser leichter, in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich sind. Sie enthält $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser, das beim Trocknen auf 110° entweicht und fängt bei 270° unter Schwarzwerden an, sich zu zersetzen, ohne vorher zu schmelzen. Die Analyse ergab:

a) Wasserbestimmung.

0,3705 gr. Substanz enthielten 0,0440 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
% H_2O 11,79	11,88.

b) 0,2072 gr. Substanz gaben 0,5001 gr. Kohlensäure und 0,1194 gr. Wasser.

0,2042 gr. Substanz lieferten 26,1 ccm. Stickstoff bei 21° C. und 749 mm. Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
% C 65,35	65,83
% H 4,95	4,89
% N 13,86	14,34.

Die m-Amido-o-methyl-ana-chinolincarbonsäure ist eine einbasische Säure, die zu gleicher Zeit den Charakter einer primären Base hat; sie ist infolge dessen sowohl in Basen wie auch in starken Säuren, unter Bildung von Salzen löslich. Diese Salze sind unlöslich in absolutem Alkohol, dagegen meist löslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Mit Platinchlorid und mit Kaliumbichromat versetzt, liefert die Amidomethylchinolincarbonsäure schwerlösliche Verbindungen, mit Alkalien bildet sie sehr leicht lösliche Salze, während das Am-

moniaksalz, wie schon bei der Darstellung erwähnt, nur in Lösung beständig ist. Genauer untersucht wurden folgende Salze:

Das salzsaure Salz wurde, wie oben erwähnt, bei der Darstellung der Amidomethylchinolincarbonsäure als Zwischenprodukt in kleinen hellgelben Krystallen erhalten, die $^1/_2$ bis 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Genau konnte dies nicht festgestellt werden, da das Salz beim Erhitzen auf 100° hartnäckig Wasser festhielt, während bei höherer Temperatur getrocknete Substanz zu wenig Salzsäure ergab. Das salzsaure Chinolin zersetzt sich, wie alle Salze der vorliegenden Base, ohne vorher zu schmelzen, es ist leicht löslich in heissem Wasser und bleibt in verdünnter Salzsäure auch in der Kälte gelöst. Die Analyse ergab:

0,3353 gr. Substanz lieferten 0,1931 gr. Ag. Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2$, HCl.	Gefunden
% Cl. 14,85	14,23.

Das schwefelsaure Salz wurde dargestellt durch Lösen der Chinolincarbonsäure in kochendem Wasser und Versetzen mit der berechneten Menge Schwefelsäure; es krystallisiert beim Stehen im Exsiccator in braunen dicken Krystallen, die Krystallwasser enthalten, aus, bleibt jedoch bei einem Überschuss von Schwefelsäure in Lösung.

0,2240 gr. Substanz gaben 0,1015 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für 2 $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2SO_4$	Gefunden
% S 6,37	6,22.

Das Pikrat erhielt ich durch Zusammengiessen heisser, wässeriger Lösungen der Komponenten, es ist in kaltem Wasser unlöslich und fällt fast quantitativ in hellgelben Nadeln aus.

0,2168 gr. Substanz lieferten bei 15° C. und 754 mm. Druck 30,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_2 + C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
% N 16,24	16,38.

Das Platindoppelsalz entstand durch Versetzen einer heissen Lösung von salzsaurem Chinolin mit einem Überschuss von Platinchlorid; es fiel je nach der Konzentration und Temperatur in kleinen gelben Blättchen oder langen, verfilzten Nadeln aus.

0,2167 gr. Substanz gaben 0,0512 gr. Pt.

Berechnet für 2 $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt 23,90	23,63.

Das Chromat wurde durch Zusammengiessen einer heissen Lösung von salzsaurem Salz und Kaliumbichromat dargestellt, es sieht bräunlich gelb aus.

0,1961 gr. Substanz gaben 0,0469 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für 2 $C_{11}H_{10}N_2O_2 + H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr 16,85	16,42.

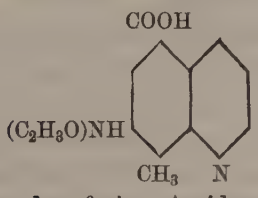
Sowohl das Platindoppelsalz wie auch das Chromat mussten im Exsiccator ihrer Empfindlichkeit wegen getrocknet werden.

Von den Salzen, welche die Chinolincarbonsäure mit Basen bildet, wurde nur das Silbersalz analysiert. Es bildete sich, wenn man die Lösung der Säure in Ammoniak nach Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks mit Silbernitrat versetzte. Es fiel in rein weissen krystallinischen Flocken aus, die am Licht bald gelb wurden und sich in Ammoniak leicht lösten.

0,2345 gr. Substanz lieferten 0,0810 gr. Ag.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2O_2Ag$	Gefunden
% Ag 34,95	34,54.

Acetyl-m-amido-o-methyl-anachinolincarbonsäure.



Um die Existenz der freien Amidogruppe in der Amidomethylchinolincarbonsäure, die ja in der vorangegangenen theoretischen Betrachtung eine wesentliche Rolle spielt, mit Sicherheit nachzuweisen, wurde die Säure zunächst diazotiert und mit Resorcin gepaart. Zu dem Zwecke wurde die Chinolincarbonsäure in Alkali gelöst, mit Nitrit versetzt, vorsichtig angesäuert und mit einer stark alkalischen Lösung von Resorcin gemischt, wobei ein dunkelroter Azofarbstoff ausfiel.

Ein zweiter Beweis wurde durch die Einführung des Radikals der Essigsäure in die Amidogruppe geführt. Es wurde 1 Gramm der Amidomethylchinolincarbonsäure mit ca. 6 ccm. Essigsäureanhydrid im Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, wobei eine plötzliche Reaktion eintrat, ohne dass der gebildete

Körper sich löste; nachdem die Masse zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde im Sieden erhalten war, wurde das Reaktionsprodukt abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Da die Analyse jedoch keine guten Zahlen ergab und der Körper sich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln als unlöslich, — nur in Nitrobenzol ein wenig löslich, — erwies, so wurde eine neue Portion der Amidomethylchinolincarbonsäure mit der zwölffachen Menge Essigsäureanhydrid vorsichtig in Reaktion gebracht. Hierbei ging das Chinolin in Lösung, der neue Körper kam beim Erkalten in grauweissen, pulverigen Krystallen heraus. Versuche, ihn später in Eisessig oder Essigsäureanhydrid zu lösen, schlugen fehl; die Acetylverbindung ist also nur in statu nascendi löslich. Sie war ferner bei 300° noch nicht geschmolzen. Die Analyse ergab:

0,1848 gr. Substanz lieferten 0,4363 gr. Kohlensäure und 0,0861 gr. Wasser.

0,2038 gr. Substanz gaben 19,8 ccm. Stickstoff bei 16° C. und 757 mm. Druck.

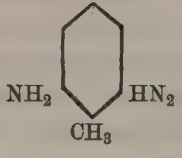
Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
% C 63,93	64,38
% H 4,92	5,18
% N 11,47	11,27.

Löste man die Acetylverbindung in Ammoniak, liess die überschüssige Base im Exsiccator verdampfen und versetzte mit Silbernitrat, so fiel ein rein weisses Salz aus, das abgesaugt und ausgewaschen wurde. Im Exsiccator getrocknet, nahm der Körper eine gelbe Farbe an. Die Analyse ergab:

0,1974 gr. Substanz lieferten 0,0602 gr. Ag.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2O_3Ag$	Gefunden
% Ag 30,74	30,50.

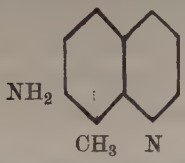
Das einfachste Diamin, welches derart substituiert ist, dass sich bei der Anwendung irgend einer Chinolinsynthese auf dasselbe kein phenanthrenartiger Körper, sondern ein Amidochinolin bilden muss, ist das o-o-Toluylendiamin



Da es nun von grossem Interesse gewesen wäre, gerade dieses Diamin der Skraup'schen Synthese zu unterwerfen, so wurde versucht, durch Abspaltung der Carboxylgruppe in der Diamidotoluylsäure auf bequeme Weise zu grösseren Mengen dieses Körpers zu gelangen. Obgleich verschiedene Versuche dieser Art unternommen wurden, gelang es doch nicht eine einigermassen genügende Ausbeute zu erhalten; es trat vielmehr im wesentlichen eine völlige Verkohlung der Diamidotoluylsäure ein.

Glücklicher waren die Versuche, durch Abspaltung der Carboxylgruppe in der Amidomethylchinolincarbonsäure das einfachste Amidochinolin zu erhalten, welches nach der Skraup-schen Synthese behandelt, keinen neuen Pyridinring anlagern kann.

m-Amido-o-methylchinolin.



Sowohl die Amidomethylchinolincarbonsäure wie auch ihr Silbersalz spalteten beim Erhitzen auf hohe Temperatur die Carboxylgruppe ab, und es sublimierte bei den Vorversuchen im Reagensglase ein hellgelber, in dicken Tafeln krystallisierender Körper, das Amidomethylchinolin, über. 10 Gramm Amidomethylchinolincarbonsäure wurden darauf auf dem Sandbade in einer Retorte auf ca. 320° erhitzt, wobei unter Aufblähen zunächst ein Gas entwich, welches sich als im wesentlichen aus Kohlensäure bestehend erwies. Später schmolz der Körper zu einer schwarzen Masse zusammen, und es destillierte ein durch Spuren der Chinolincarbonsäure gelbgefärbtes Öl über, das sofort strahlig erstarrte. Aus 10 gr. Chinolincarbonsäure erhielt ich so 4 gr. Amidomethylchinolin. Zur Reinigung wurde der Körper in ganz wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst und mit wenig warmem Wasser versetzt; beim Erkalten schied sich das Chinolin in weissen zu Drusen vereinigten wasserhaltigen Prismen aus. Der vorsichtig getrocknete Körper schmilzt bei 129° und siedet bei 304°; er ist in absolutem Alkohol äusserst

löslich, leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und in Wasser. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2315 gr. Substanz gaben 0,6455 gr. Kohlensäure und 0,1203 gr. Wasser.

0,1662 gr. Substanz gaben 25,2 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 775 mm. Druck.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2$	Gefunden
% C 75,95	76,05
% H 6,33	5,78
% N 17,72	17,87.

Die Salze des Amidomethylchinolins sind viel leichter löslich wie die entsprechenden Salze der Amidomethylchinolincarbonsäure. Sie lösen sich alle, wenn auch schwer, in Alkohol und leicht in heissem Wasser, in dem sie zum Teil auch in der Kälte leicht löslich bleiben. Das salzsaure, das schwefelsaure Salz und das Nitrat sind in Wasser sehr leicht lösliche, hellgelb gefärbte Körper, während das Pikrat, Chromat und Platindoppelsalz schwerer löslich sind; letztere wurden analysiert.

Das Pikrat wurde dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten.

0,1546 gr. Substanz gaben bei 21° C. und 756 mm. Druck 25,0 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2+C_6H_3N_3O_7$	Gefunden
% N 18,09	18,31.

Das Chromat wurde dargestellt durch Lösen der Base in wenig verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Kaliumbichromat.

0,1488 gr. Substanz lieferten 0,0420 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für 2 $C_{10}H_{10}N_2+H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr 19,63	19,37.

Das Platindoppelsalz wurde auf dieselbe Weise aus salzsaurem Amidomethylchinolin und Platinchlorid gewonnen.

0,3138 gr. Substanz gaben 0,0832 gr. Pt.

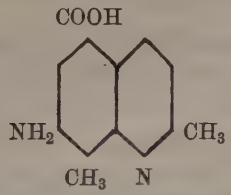
Berechnet für 2 $C_{10}H_{10}N_2+H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt 26,82	26,51.

Diese drei Körper sind rotgelb gefärbt und nicht unzersetzt zu schmelzen.

Um zu konstatieren, dass das m-Amido-o-methylchinolin keinen neuen Pyridinring anlagern kann, wurde dasselbe mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure in den von Skraup vorgeschriebenen Mengen 4—5 Stunden in schwachem Sieden er-

halten. Es liess sich jedoch kein neuer Körper im Reaktionsprodukt auffinden, wohl aber war es möglich, aus der ziemlich verschmierten Flüssigkeit eine beträchtliche Menge des unveränderten Amidomethylchinolins zurückzugewinnen. Zu dem Zwecke wurde die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl mit Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol digeriert, wobei sich im wesentlichen nur die Schmieren lösten. Der Rückstand wurde mit Tierkohle gekocht, bis die Flüssigkeit hellgelb filtrierte, und die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt. Sowohl durch seinen Schmelzpunkt und seine Löslichkeitsverhältnisse als auch durch das aus ihm dargestellte Pikrat, dessen Analyse oben angegeben ist, erwies sich der Körper als unverändertes Amidomethylchinolin.

m-Amido-o-methyl-ana-chinaldincarbonsäure.



Zur Darstellung dieser Chinaldincarbonsäure wurden 30 gr. Diamidoparatoluylsäure mit 25 gr. Paraldehyd und 35 gr. konzentrierter Salzsäure nach Doebner und v. Miller mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach beendigter Reaktion liess ich das Gemisch einen Tag in der Winterkälte stehen, worauf dasselbe vollständig erstarrte, sodass bei Zusatz von Alkohol, der die Schmieren löste, ein grosser Teil der salzsauren Amidomethylchinaldincarbonsäure verhältnismässig rein und krystallisiert zurückblieb. Dieses wurde abgesaugt, mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdampft, wobei sich alles Ammoniak verflüchtigt; darauf wurde der gebildete Salmiak mit wenig Wasser gelöst, abgesaugt, und die freie Chinaldincarbonsäure unter Zusatz von Tierkohle und Essigsäure umkrystallisiert.

Um aus den vom Alkohol gelösten Schmieren das Chinaldin zu gewinnen, wurde der Alkohol auf dem Wasserbade abge-

dampft, die zähe Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, erhitzt und unter Umrühren mit einem Überschuss von Ammoniak versetzt. Die Schmieren fielen aus und setzten sich an den Wänden des Gefässes an, so dass man die klare Flüssigkeit, die das Ammoniaksalz der Chinaldincarbonsäure enthielt, abgiessen konnte. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, der Salmiak mit wenig Wasser herausgelöst, abgesaugt, mit Salzsäure gesättigt, wieder zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol verrieben. Das Ungelöste wurde abgesaugt und wie oben mit Hülfe des Ammoniaksalzes in die freie Säure verwandelt. Die Analyse ergab:

1) 0,2191 gr. Substanz lieferten 0,5355 gr. Kohlensäure und 0,1142 gr. Wasser;
2) 0,2561 gr. Substanz lieferten 29,8 ccm. Stickstoff bei 752 mm Druck und 20° C.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$		Gefunden
% C	66,66	66,16
% H	5,56	5,79
% N	12,96	13,15.

Die Chinaldincarbonsäure bildet goldgelbe, kleine Krystalle, die in Wasser so gut wie unlöslich sind. In Alkohol, Toluol, Amylalkohol ist die Säure schwer löslich, leichter in verdünnter Essigsäure, sehr leicht in Eisessig. Sie zeigte keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzte sich bei hoher Temperatur unter Schwarzwerden. Die Amidomethylchinaldincarbonsäure ist wie die vorher abgehandelte Amidomethylchinolincarbonsäure zugleich Säure und Base, und zwar bildet ein Molekül derselben mit einem Molekül einer einbasischen Säure oder einer einwertigen Base Salze, die meist gelb gefärbt und in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich sind. Die Alkalisalze, die nicht näher untersucht wurden, sind sehr leicht löslich, während hingegen Pikrat, Chromat und Platinsalz schwer löslich sind.

Das salzsaure Salz wurde bei der Darstellung der freien Chinaldincarbonsäure erhalten, es sieht gelb mit einem Stich in's Rote aus und enthält Krystallwasser.

0,3802 gr. Substanz lieferten 0,2133 AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2 + HCl$		Gefunden
% Cl	14,03	13,86.

Das sehr leicht lösliche schwefelsaure Salz wurde durch Übergiessen der Chinaldincarbonsäure mit verdünnter Schwefel-

säure und Erhitzen, bis alles in Lösung gegangen war, erhalten. Es krystallisierte in langen, gelben, verfilzten Nadeln aus.

0,2608 gr. Substanz ergaben 0,1196 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für 2 $C_{12}H_{12}N_2O_2 + H_2SO_4$	Gefunden
% S 6,04	6,29.

Das Pikrat erhielt ich durch Lösen der Base in Eisessig und Versetzen mit einer heissen, wässerigen Lösung von Pikrinsäure in kleinem Überschuss. Beim Erkalten krystallisierte das Pikrat in langen, goldgelben Nadeln aus.

0,1908 gr. Substanz gaben 27 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 743 mm. Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{15}N_5O_9$	Gefunden
% N 15,73	15,97.

Das schwer lösliche Chromat wurde dargestellt durch Zusammengiessen der Lösungen von salzsaurer Amidomethylchinaldincarbonsäure und Kaliumbichromat; es krystallisiert in langen orangefarbenen Prismen.

0,1767 gr. Substanz gaben 0,0416 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für 2 $C_{12}H_{12}N_2O_2 + H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr 16,13	16,16.

Das Platinsalz wurde in ähnlicher Weise wie das Chromat dargestellt und fällt in prachtvollen, ziegelroten Krystallen aus.

0,1357 gr. Substanz lieferten 0,0309 gr. Pt.

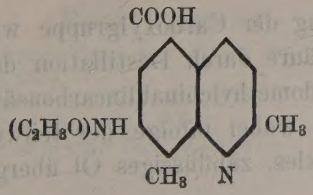
Berechnet für 2 $C_{12}H_{12}N_2O_2 + H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt 23,12	22,77.

Das Silbersalz wurde wie die übrigen Silbersalze durch Fällen der in möglichst geringem Überschuss von Ammoniak gelösten Chinaldincarbonsäure mit Silbernitrat erhalten. Es sieht rein weiss aus.

0,2237 gr. Substanz gaben 0,0739 gr. Ag.

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_2O_2Ag$	Gefunden
% Ag 33,44	33,04.

Acetyl-m-amido-o-methyl-chinaldincarbonsäure.



Um die freie Amidogruppe in der Chinaldincarbonsäure nachzuweisen, wurde dieselbe diazotiert und mit Resorcin gepaart, wodurch ein bordeauxroter Azofarbstoff entstand, eine Reaktion, die nur bei freien Amidogruppen eintreten kann.

Es wurde ferner eine Acetylgruppe in das Chinaldin eingeführt. Zu diesem Zwecke wurde 1 gr. Amidomethylchinaldincarbonsäure mit ca. 10 ccm. Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen mit Steigröhre zum Sieden erhitzt, wobei unter Lösung des Chinaldins die Reaktion sehr schnell und heftig eintrat. Beim Erkalten krystallisierte die Acetylverbindung in hellgrauen Nädelchen aus, die abweichend von der entsprechenden Chinolinverbindung aus Essigsäureanhydrid oder Eisessig umkrystallisiert werden konnten. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1692 gr. Substanz gaben 0,4040 gr. Kohlensäure und 0,0862 gr. Wasser.

0,1963 gr. Substanz lieferten 18,3 ccm. Stickstoff bei 18° C. und 775 mm. Druck.

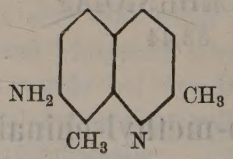
Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$		Gefunden
% C	65,12	65,12
% H	5,43	5,66
% N	10,85	10,98.

Das Silbersalz wurde auf die oben angegebene Methode dargestellt, es sieht wie alle diese Salze weiss aus und zersetzt sich unter dem Einfluss des Lichtes.

0,2772 gr. Substanz gaben 0,0827 gr. Ag.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2O_3Ag$		Gefunden
% Ag	29,59	29,83.

m-Amido-o-methylchinaldin.



Die Abspaltung der Carboxylgruppe wurde genau wie bei der Chinolincarbonsäure durch Destillation der freien Säure erreicht. 10 gr. Amidomethylchinaldincarbonsäure wurden auf dem Sandbade destilliert, wobei infolge der teilweise weitergehenden Zersetzung ein dunkles, zähflüssiges Öl überging, das nur lang-

sam und unvollkommen erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe, nachdem es mehrere Tage an der Luft gelegen hatte, auf Thonteller gestrichen, das Krystallisierte am folgenden Tage in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft und mit Alkohol digeriert. Nach dem Absaugen des krystallisierten unlöslichen Rückstandes wurde derselbe in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und abfiltriert. Auf Zusatz von Natronlauge fiel es aus konzentrierter Lösung sofort in weissen krystallinischen Flocken, aus verdünnterer Lösung allmälig in langen, durchsichtigen Spiessen aus. Die Ausbeute war sehr mangelhaft. Die Analyse ergab:

0,2045 gr. Substanz lieferten 28,7 ccm. Stickstoff bei 12° C. und 754,5 mm. Druck

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2$	Gefunden
% N 16,28	16,53.

Das Amidomethylchinaldin schmilzt bei 104°, es ist sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Seine Salze sind gelb gefärbt, schwer löslich im Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser, bedeutend leichter als die entsprechenden Salze der Chinaldincarbonsäure. Das Pikrat wurde dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Säure, es ist in heissem Alkohol leicht löslich.

Das Chromat wurde erhalten aus salzsaurem Chinaldin und Kaliumbichromat, es sieht rein gelb aus und ist verhältnismässig leicht löslich.

0,2033 gr. Substanz gaben 0,0554 gr. Cr_2O_3.

Berechnet für 2 $C_{11}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$	Gefunden
% Cr 18,65	18,70.

Das Platindoppelsalz wurde aus seinen Komponenten dargestellt, ist gelb gefärbt und ebenfalls ziemlich löslich.

0,1360 gr. Substanz gaben 0,0351 gr. Pt.

Berechnet für 2 $C_{11}H_{12}N_2 + H_2PtCl_6$	Gefunden
% Pt 22,83.	25,81.

Berichtigung.

S. 10 bei der untersten Figur muss es an der linken Seite heissen: CH_3 statt CH_2.
„ 11 oberste Figur rechts CH_3 statt OH_3.
„ 12 unterste Figur NH_2 statt HN_2.
„ 16 dritte Figur von oben NH_2 statt NH_3.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Landolt auf Anregung des Herrn Privat-Dozenten Dr. Marckwald ausgeführt. Es sei mir gestattet, diesen beiden hochverehrten Herren für das grosse Interesse und die Teilnahme, welche sie mir bei der Ausführung der Untersuchungen angedeihen liessen, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.